

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
18 août 2005 (18.08.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2005/076390 A3**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : **H01M 4/04**,  
4/58

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2005/050045

(22) Date de dépôt international :  
26 janvier 2005 (26.01.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
0450156 28 janvier 2004 (28.01.2004) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **COM-  
MISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE** [FR/FR];  
31-33, rue de la Fédération, F-75752 PARIS 15ème (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **GAU-  
THIER, Gilles** [FR/FR]; Les Maures, F-38850 BILLIEU  
(FR). **LE CRAS, Frédéric** [FR/FR]; Combe Bougey,  
F-38470 NOTRE DAME-DE-L'OSIER (FR). **LIG-  
NIER, Hélène** [FR/FR]; 178, Chemin du Révol, F-38380  
SAINT-LAURENT-DU-PONT (FR). **GABELLE,  
Jean-Louis** [FR/FR]; 44 impasse Sully-Prudhomme,  
CIDEX 410, F-38920 CROLLES (FR).

(74) Mandataire : **LEHU, Jean**; BREVATOME, 3, rue du  
Docteur Lancereaux, F-75008 PARIS (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,  
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,  
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,  
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,  
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,  
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,  
ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO,  
SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,  
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont re-  
çues

(88) Date de publication du rapport de recherche  
internationale: 6 octobre 2005

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR PREPARING COMPOSITE MATERIALS COMPRISING AN ELECTRODE ACTIVE COMPOUND  
AND AN ELECTRONIC CONDUCTOR SUCH AS CARBON IN PARTICULAR FOR A LITHIUM BATTERY

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION DE MATERIAUX COMPOSITES COMPRENANT UN COMPOSE ACTIF D'ELEC-  
TRODE ET UN COMPOSE CONDUCTEUR ELECTRONIQUE TEL QUE LE CARBONE NOTAMMENT POUR ACCUMULA-  
TEURS AU LITHIUM.

(57) Abstract: The invention concerns a method for preparing composite materials comprising an electrode active compound of  
formula  $A_nD_dM_mZ_zO_oN_nF_f$ , such as a compound for inserting an alkaline ion such as a lithium ion, and an electronic conductor  
compound, such as carbon, which consists in thermally decomposing, for a short time, a homogeneous mixed precursor containing  
all the elements A, D, M, Z, O, N and F forming the electrode active compound as well as organic and/or organometallic compounds,  
so as to obtain the composite material. Said composite materials are useful in particular in devices containing said compounds and/or  
active materials, such as electrochrome devices and accumulators or batteries, in particular lithium batteries.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de préparation de matériaux composites comprenant un composite actif  
d'électrode de formule  $A_nD_dM_mZ_zO_oN_nF_f$ , tel qu'un composé d'insertion d'un ion alcalin comme un ion lithium, et un composé  
conducteur électronique, tel que le carbone, dans lequel on décompose thermiquement, en une durée courte, un précurseur mixte  
homogène contenant tous les éléments A, D, M, Z, O, N et F formant le composé actif d'électrode et/ou organométalliques, de  
façon à obtenir le matériau composite. Ces matériaux composites trouvent notamment leur application dans des dispositifs contenant  
lesdits composés et/ou matériaux actifs, tels que les dispositifs électrochromes et les accumulateurs ou batteries, en particulier les  
accumulateurs au lithium.



WO 2005/076390 A3

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2005/050045

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 H01M4/04 H01M4/58

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CA 2 270 771 A (HYDRO QUEBEC) 30 October 2000 (2000-10-30) cited in the application * voir p. 3-6, exemple, revendication 14 * the whole document	1-28
X	WO 02/083555 A (ZENTRUM FUER SONNENENERGIE- UND WASSERSTOFF-FORSCHUNG BADEN-WUERTEMBERG) 24 October 2002 (2002-10-24) cited in the application * voir p.3, 1.7 - p.4, 1.25, revendications * the whole document	1-28

☒ Further documents are listed in the continuation of box C. ---

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 August 2005

Date of mailing of the international search report

11/08/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stellmach, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2005/050045

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No. -
Y	CH 513 769 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE ; INST FRANCAIS DU PETROL (FR)) 15 October 1971 (1971-10-15) cited in the application * voir p.8, 1.14 - p. 10, 1.6, revendications * the whole document	1-28
Y	WO 97/40541 A (UNIV TEXAS) 30 October 1997 (1997-10-30) * voir p. 19-21, exemples 1,2, revendications * the whole document	1-28
Y	DU K ET AL: "Preparation and performance of spinel LiMn2O4 by a citrate route with combustion" JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 352, no. 1-2, 24 March 2003 (2003-03-24), pages 250-254, XP004416940 ISSN: 0925-8388 * voir p. 250, à droite - p.251, à gauche, paragr.." Experimental" * the whole document	1-28
Y	BE 735 476 A (L'ENERGIE ATOMIQUE ET INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, DES CARBURANTS ET) 16 December 1969 (1969-12-16) cited in the application * voir p.6, 1.5 - p.9, 1.1, revendications * the whole document	1-28
Y	US 3 330 697 A (PECHINI MAGGIO P) 11 July 1967 (1967-07-11) cited in the application * voir revendications * the whole document	1-28

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2005/050045

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CA 2270771	A	30-10-2000	CA 2270771 A1	30-10-2000
			CA 2307119 A1	30-10-2000
			EP 1049182 A2	02-11-2000
			JP 2001015111 A	19-01-2001
			US 2002195591 A1	26-12-2002
			US 2004140458 A1	22-07-2004
WO 02083555	A	24-10-2002	DE 10117904 A1	17-10-2002
			AT 285988 T	15-01-2005
			CA 2443725 A1	24-10-2002
			CN 1514804 A	21-07-2004
			WO 02083555 A2	24-10-2002
			DE 50201901 D1	03-02-2005
			DK 1379468 T3	09-05-2005
			EP 1379468 A2	14-01-2004
			JP 2004525059 T	19-08-2004
			NZ 528727 A	24-03-2005
			US 2004151649 A1	05-08-2004
CH 513769	A	15-10-1971	FR 2045612 A6	05-03-1971
			BE 735476 A	16-12-1969
			BG 17281 A3	25-07-1973
			CA 936676 A1	13-11-1973
			DE 1933331 A1	29-01-1970
			ES 369011 A1	16-06-1971
			FR 1604707 A	24-01-1972
			GB 1282307 A	19-07-1972
			JP 49006040 B	12-02-1974
			LU 59000 A1	14-11-1969
			NL 6910093 A	06-01-1970
			RO 56114 A1	29-04-1974
WO 9740541	A	30-10-1997	CA 2251709 A1	30-10-1997
			DE 69731382 D1	02-12-2004
			EP 1501137 A2	26-01-2005
			EP 0904607 A1	31-03-1999
			JP 2000509193 T	18-07-2000
			WO 9740541 A1	30-10-1997
			US 6391493 B1	21-05-2002
			US 2003082454 A1	01-05-2003
			US 5910382 A	08-06-1999
			US 2005003274 A1	06-01-2005
			US 6514640 B1	04-02-2003
BE 735476	A	16-12-1969	FR 2045612 A6	05-03-1971
			BG 17281 A3	25-07-1973
			CA 936676 A1	13-11-1973
			CH 513769 A	15-10-1971
			DE 1933331 A1	29-01-1970
			ES 369011 A1	16-06-1971
			FR 1604707 A	24-01-1972
			GB 1282307 A	19-07-1972
			JP 49006040 B	12-02-1974
			LU 59000 A1	14-11-1969
			NL 6910093 A	06-01-1970
			RO 56114 A1	29-04-1974
US 3330697	A	11-07-1967	DE 1217836 B	26-05-1966

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2005/050045

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3330697	A	FR 1434138 A	08-04-1966
		GB 1090361 A	08-11-1967
		NL 6409880 A	01-03-1965
		US 3438723 A	15-04-1969
<hr/>			

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PCT/FR2005/050045

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 H01M4/04 H01M4/58

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 H01M

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	CA 2 270 771 A (HYDRO QUEBEC) 30 octobre 2000 (2000-10-30) cité dans la demande * voir p. 3-6, exemple, revendication 14 * le document en entier	1-28
X	WO 02/083555 A (ZENTRUM FUER SONNENENERGIE- UND WASSERSTOFF-FORSCHUNG BADEN-WUERTTEMBERG) 24 octobre 2002 (2002-10-24) cité dans la demande * voir p.3, 1.7 - p.4, 1.25, revendications * le document en entier	1-28

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

5 août 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

11/08/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Stellmach, J

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No  
PCT/FR2005/050045

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	CH 513 769 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE ; INST FRANCAIS DU PETROL (FR)) 15 octobre 1971 (1971-10-15) cité dans la demande * voir p.8, 1.14 - p. 10, 1.6, revendications * le document en entier	1-28
Y	WO 97/40541 A (UNIV TEXAS) 30 octobre 1997 (1997-10-30) * voir p. 19-21, exemples 1,2, revendications * le document en entier	1-28
Y	DU K ET AL: "Preparation and performance of spinel LiMn2O4 by a citrate route with combustion" JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 352, no. 1-2, 24 mars 2003 (2003-03-24), pages 250-254, XP004416940 ISSN: 0925-8388 * voir p. 250, à droite - p.251, à gauche, paragr.." Experimental" * le document en entier	1-28
Y	BE 735 476 A (L'ENERGIE ATOMIQUE ET INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, DES CARBURANTS ET) 16-décembre 1969 (1969-12-16) cité dans la demande * voir p.6, 1.5 - p.9, 1.1, revendications * le document en entier	1-28
Y	US 3 330 697 A (PECHINI MAGGIO P) 11 juillet 1967 (1967-07-11) cité dans la demande * voir revendications * le document en entier	1-28

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No  
PCT/FR2005/050045

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CA 2270771	A	30-10-2000	CA 2270771 A1	30-10-2000
			CA 2307119 A1	30-10-2000
			EP 1049182 A2	02-11-2000
			JP 2001015111 A	19-01-2001
			US 2002195591 A1	26-12-2002
			US 2004140458 A1	22-07-2004
WO 02083555	A	24-10-2002	DE 10117904 A1	17-10-2002
			AT 285988 T	15-01-2005
			CA 2443725 A1	24-10-2002
			CN 1514804 A	21-07-2004
			WO 02083555 A2	24-10-2002
			DE 50201901 D1	03-02-2005
			DK 1379468 T3	09-05-2005
			EP 1379468 A2	14-01-2004
			JP 2004525059 T	19-08-2004
			NZ 528727 A	24-03-2005
			US 2004151649 A1	05-08-2004
CH 513769	A	15-10-1971	FR 2045612 A6	05-03-1971
			BE 735476 A	16-12-1969
			BG 17281 A3	25-07-1973
			CA 936676 A1	13-11-1973
			DE 1933331 A1	29-01-1970
			ES 369011 A1	16-06-1971
			FR 1604707 A	24-01-1972
			GB 1282307 A	19-07-1972
			JP 49006040 B	12-02-1974
			LU 59000 A1	14-11-1969
			NL 6910093 A	06-01-1970
			RO 56114 A1	29-04-1974
WO 9740541	A	30-10-1997	CA 2251709 A1	30-10-1997
			DE 69731382 D1	02-12-2004
			EP 1501137 A2	26-01-2005
			EP 0904607 A1	31-03-1999
			JP 2000509193 T	18-07-2000
			WO 9740541 A1	30-10-1997
			US 6391493 B1	21-05-2002
			US 2003082454 A1	01-05-2003
			US 5910382 A	08-06-1999
			US 2005003274 A1	06-01-2005
			US 6514640 B1	04-02-2003
BE 735476	A	16-12-1969	FR 2045612 A6	05-03-1971
			BG 17281 A3	25-07-1973
			CA 936676 A1	13-11-1973
			CH 513769 A	15-10-1971
			DE 1933331 A1	29-01-1970
			ES 369011 A1	16-06-1971
			FR 1604707 A	24-01-1972
			GB 1282307 A	19-07-1972
			JP 49006040 B	12-02-1974
			LU 59000 A1	14-11-1969
			NL 6910093 A	06-01-1970
			RO 56114 A1	29-04-1974
US 3330697	A	11-07-1967	DE 1217836 B	26-05-1966



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR2005/050045

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3330697	A	FR 1434138 A	08-04-1966
		GB 1090361-A	08-11-1967
		NL 6409880 A	01-03-1965
		US 3438723 A	15-04-1969